

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23638 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 22/18

SEIFERT, Detlev [DE/DE]; Akazienweg 20, 64839 Münster (DE). STICKLER, Ralf [DE/DE]; Torgasse 11, 63796 Kahl am Main (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09193

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. September 2000 (20.09.2000)

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patentabteilung, 53839 Troisdorf (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 232.7 30. September 1999 (30.09.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Strasse 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NITTEL, Klaus-Dieter [DE/DE]; Raabestrasse 8, 60431 Frankfurt am Main (DE).

(54) Title: METHOD FOR APPLYING MANGANESE PHOSPHATE LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON MANGANPHOSPHATSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying manganese phosphate layers on iron or steel surfaces. The aim of the invention is to produce a manganese phosphate layer with a minimum thickness of 2 µm and an average surface roughness (R_a) of 2.5 µm measured after drying. To this end, a phosphatizing solution is used that contains 0.2 to 4 g/l ferrous ions, 10 to 25 g/l manganese ions, 25 to 50 g/l phosphate ions (calculated as P₂O₅), 3 to 35 g/l nitrate ions, 0.5 to 5 g/l nitroguanidine, and that has 7 to 24 free acid points, 50 to 140 total acid points and an S value of 0.2 to 1. The phosphatization solution preferably contains 0.5 to 2 g/l nitroguanidine and maximally 2.5 g/l ferrous ions and additionally 0.2 to 4 g/l nickel ions or 0.2 to 4 g/l magnesium ions. The inventive method is especially applied to work pieces that are subject to a sliding friction.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen bringt man zwecks Ausbildung einer Manganphosphatschicht mit einer Mindestdicke von 2 µm und einer gemittelten maximalen Rauhtiefe (R_a) von 2,5 µm - gemessen nach dem Trocknen - Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung, die 0,2 bis 4 g/l Eisen (II) - Ionen, 10 bis 25 g/l Manganionen, 25 bis 50 g/l Phosphationen (ber. als P₂O₅), 3 bis 35 g/l Nitrationen, 0,5 bis 5 g/l Nitroguanidin enthält, 7 bis 24 Punkte Freie Säure, 50 bis 140 Punkte Gesamtsäure sowie einen S-Wert von 0,2 bis 1 aufweist. Vorzugsweise enthält die Phosphatierungslösung 0,5 bis 2 g/l Nitroguanidin und maximal 2,5 g/l Eisen (II) - Ionen sowie zusätzlich 0,2 bis 4 g/l Nickelionen oder 0,2 bis 4 g/l Magnesiumionen. Das Verfahren findet insbesondere Anwendung auf Werkstücke, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt sind.

WO 01/23638 A1

Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen mit Mangan-, Phosphat-, Eisen (II) – Ionen, sowie Nitroguanidin enthaltenden Phosphatierungslösungen sowie dessen Anwendung auf Werkstücke, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt sind.

Für verschiedene Anwendungszwecke, z.B. die Verminderung der Reibung aufeinander gleitender Metallflächen oder die Erleichterung der Kaltumformung von Metallen, haben sich Manganphosphatschichten wegen ihrer hohen mechanischen Beständigkeit gut bewährt. Mit den anfänglich gebräuchlichen Manganphosphatlösungen erhielt man jedoch verhältnismäßig dicke, grobkristalline Schichten, die insbesondere dann nachteilig sind, wenn feinmechanische Teile behandelt werden sollen. Mit dem Ziel, dünne feinkristalline Manganphosphatschichten zu erzeugen, sind daher zahlreiche Vorschläge unterbreitet worden. So ist es beispielsweise bekannt, durch Zusatz von kondensierten Phosphaten eine Verfeinerung der Phosphatschicht zu erhalten. Phosphatierungslösungen auf Basis Manganphosphat werden jedoch im allgemeinen bei hohen Temperaturen eingesetzt, so daß infolge der bei hohen Temperaturen beträchtlichen Hydrolyse die Wirksamkeit der kondensierten Phosphate schnell nachläßt bzw. ständig kondensiertes Phosphat nachdosiert werden muß.

Einen anderen Weg beschreibt die deutsche Auslegeschrift 1109 484, um zu feinkörnigen Phosphatschichten zu gelangen. Danach werden nitrathaltige Phosphatlösungen eingesetzt, bei denen die Nitratmenge die Phosphatmenge übersteigt. Die Lösungen sollen ein Verhältnis von Nitrat zu Phosphat von etwa (1,5 bis 4,5): 1 aufweisen. Es zeigte sich jedoch, daß in vielen Fällen die beabsichtigte Wirkung nicht erzielt wird.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei dem gezielt mit einem überhöhten Anteil an Freier Säure der Phosphatierungslösung gearbeitet wird, um besonders dünne Schichten zu erzeugen (DE-C-1246356). Diese Schichten sind jedoch wegen ihres niedrigen Flächengewichts nur für Spezialfälle praktisch anwendbar.

Schließlich ist es bekannt, einer Phosphatierungslösung auf Basis Manganphosphat bzw. Mangan-Eisenphosphat, bei der die Konzentrationen hinsichtlich Mangan-, Eisen (II) -, Phosphat- und Nitrat-Ionen innerhalb bestimmter Grenzen liegen, mehr Freies P_2O_5 im Verhältnis zum Gesamt P_2O_5 zuzuführen als dem Phosphatierungsgleichgewicht in der arbeitenden Phosphatierungslösung entspricht. Durch die vorgenannte Maßnahme soll als Vorteil erzielt werden, daß eine deutliche Verminderung des bei der Phosphatierung gebildeten Schlammes und eine Herabsetzung der zur Erzeugung einer bestimmten Überzugsmenge erforderlichen Chemikalien erzielt wird (DE-B-22 13781).

Den bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß Manganphosphatschichten mit beträchtlichen Rauhtiefen entstehen. Der Grund ist darin zu sehen, daß der Beizangriff bei Manganphosphat-Systemen bereits von Beginn an stark ist und nach äußerst kurzer Einwirkungszeit zu einem punktförmigen Metallabtrag führt. Demgegenüber setzt die Schichtausbildung – verglichen mit Zinkphosphat-Systemen – vergleichsweise verzögert ein. Starker Beizangriff und verzögerte Schichtausbildung sind optisch durch eine starke Gasentwicklung von längerer Dauer, der sogenannten Gaszeit, erkennbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, daß zu Manganphosphatschichten mit möglichst geringer Rauhtiefe führt, deren Schichtdicke dennoch im mittleren bis hohen Bereich liegt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Werkstücke zwecks Ausbildung einer Manganphosphatschicht mit einer Mindestdicke von 2,5 μm und

einer gemittelten maximalen Rauhtiefe (R_z) von $2,5 \mu\text{m}$ – gemessen nach dem Trocknen – mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

- 0,2 bis 4 g/l Eisen (II)-Ionen
- 10 bis 25 g/l Manganionen
- 25 bis 50 g/l Phosphationen (ber. als P_2O_5)
- 3 bis 35 g/l Nitrationen
- 0,5 bis 5 g/l Nitroguanidin

enthält, 7 bis 24 Punkte Freie Säure, 50 bis 140 Punkte Gesamtsäure sowie einen S-Wert von 0,2 bis 1 aufweist.

Die gemittelte Rauhtiefe ist gemäß DIN 4768, Blatt 1 definiert und stellt das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinander grenzender, gleichlanger Einzelmeßstrecken entsprechend

$$R_z = 0,2 (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

dar.

Der beanspruchte Maximalwert von $2,5 \mu\text{m}$ bezieht sich allein auf die Rauhtiefe der Manganphosphatschicht und läßt die Tiefe der unbehandelten Metalloberfläche unberücksichtigt.

Die vorstehend genannte Gesamtpunktezahl wird in an sich bekannter Weise ermittelt, indem 10 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung mit Wasser auf etwa 50 ml unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag von farblos nach rot filtriert werden. Die Anzahl der hierfür verbrauchten ml 0,1 n Natronlauge ergeben die Gesamtpunktezahl. Andere für die Titration geeignete Indikatoren sind Thymolphthalein und ortho-Kresolphthalein.

In ähnlicher Weise werden die Freien Säuren-Punkte bestimmt, wobei als Indikator Dimethylgelb verwendet wird und bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert wird. Zuvor werden störende Metallionen durch Zugabe von Hexacyanoferrat (II) – oder Hexacyanocobaltat (III) – Ionen beseitigt. Der S-Wert ist als Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt P_2O_5 definiert. (Näheres ist bei W. Rausch, „Die Phosphatierung von Metallen“, Eugen G. Leuze Verlag, Stuttgart 1974, Seiten 273 ff, ausgeführt)

Zwar ist es aus der GB-A-510684 bekannt, Manganphosphatschichten mit Hilfe von Phosphatierungslösungen zu erzeugen, die neben zahlreichen anderen Oxidationsmitteln auch Nitroguanidin enthalten können. Jedoch ist aus den Angaben zur Punktezahl an Freier Säure und Gesamtsäure erchenbar, daß die Phosphatierungslösungen erheblich geringere Konzentrationen an phosphatierungswirksamen Komponenten enthalten und – entsprechend dem mit dem bekannten Verfahren verfolgten Ziel, die Korrosionsbeständigkeit von Metallen zu verbessern – Schichten mit sehr geringem Schichtgewicht entstehen lassen. Einen irgendwie gearteten Hinweis auf die Rauhtiefe der Phosphatschicht enthält die Patentschrift nicht.

Die zur Konzeption der vorliegenden Erfindung durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Einsatz von Nitrat als Beschleuniger, das infolge der gebräuchlichen hohen Phosphatiertemperaturen autokatalytisch Nitrit bildet, oder bei Einsatz von Nitrit oder Chlorat wegen des fehlenden Eisen (II) – Gehaltes die Schichtausbildung gestört ist bzw. Schichten mit nur sehr geringem Schichtgewicht bzw. sehr geringer Schichtdicke gebildet werden. Demgegenüber ermöglicht der Einsatz von Nitroguanidin die Eisen (II) – Konzentration unterhalb bestimmter Grenzen zu halten, ohne daß eine unerwünschte starke Absenkung des für die Ausbildung einer qualitativ hochwertigen Schicht erforderlichen Eisen (II) – Gehaltes erfolgt.

Zur Unterstützung der Oxidation von Eisen (II) kann in die Phosphatierungslösung sauerstoffhaltiges Gas, zum Beispiel Druckluft, eingeblasen werden. Auch können

Eisen (II) oxidierende Substanzen, vorzugsweise Kaliumpermanganat, zugegeben werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß eine Eisen (II) – Konzentration von 0,2 g/l keinesfalls unterschritten wird. Anderenfalls wird das gewünschte Schichtgewicht nicht erzielt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen die 0,5 bis 2 g/l Nitroguanidin enthält. Hierfür sind insbesondere Kostengründe maßgebend.

Weiterhin ist es von Vorteil, die Konzentration an Eisen (II) – Ionen in der Phosphatierungslösung auf maximal 2,5 g/l einzustellen. Hierdurch wird erreicht, daß auch bei schwierig zu phosphatierenden Werkstücken mit Sicherheit feinkristalline Schichten mit geringer Rauhtiefe entstehen.

Sofern Werkstücke mit Stahloberflächen phosphatiert werden sollen, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, der Phosphatierungslösung Komplexbildner zur Komplexierung der Legierungsbestandteile des Stahles zuzusetzen. Ein derartiger Legierungsbestandteil ist insbesondere Chrom. Als Komplexbildner sind zum Beispiel Weinsäure, insbesondere aber Zitronensäure geeignet. Durch den Zusatz von Komplexbildnern werden die Bestandteile des Stahles, die eine Beeinträchtigung der Schichtqualität zur Folge haben können, abgefangen.

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung besteht darin, die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich

0,2 bis 4 g/l Nickelionen

oder

0,2 bis 4 g/l Magnesiumionen enthalten.

Durch diese Zusätze wird eine Vergleichmäßigung des Beizangriffes auf die zu behandelnde Metalloberfläche und dadurch bedingt eine stärkere Haftung der Phosphatschicht erzielt. Außerdem wird das Aussehen der Phosphatschicht infolge der im allgemeinen erwünschten Dunkelfärbung verbessert. Der Gehalt an Magnesiumionen wirkt sich zudem verbrauchsmindernd hinsichtlich des gesamten Chemikalienverbrauchs aus.

Schließlich ist es zweckmäßig die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, in die zwecks Abstumpfung der Freien Säure mindestens ein Teil der Manganionen durch Mangankarbonat ergänzt wird.

Der Kontakt der Werkstücke mit der Phosphatierungslösung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 75 bis 95° C.

Die Werkstücke können mit der Phosphatierungslösung in beliebiger Weise in Kontakt gebracht werden, bevorzugt ist die Tauchbehandlung. Als Behandlungsdauer sind im allgemeinen 1 bis 15 min angemessen.

In der Regel ist es erforderlich, die Werkstücke vor der Phosphatierung zu reinigen. Hierzu dienen saure, neutrale oder alkalische Reiniger. Im allgemeinen wird zwischen der Reinigung der Werkstücke und der Phosphatierung gründlich mit Wasser gespült. Insbesondere nach einer Behandlung mit Alkalien und Säuren sollten die Werkstücke in einer wäßrigen Aufschlämmung von feinverteiltem Manganphosphat vorgespült werden, um bei der anschließenden Phosphatierung die Ausbildung besonders gleichmäßiger feinkristalliner Schichten zu fördern.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht von im allgemeinen 5 bis 30 g/m² erzielt.

Die mit der Erfindung erzeugten Phosphatschichten können in an sich bekannter Weise lackiert oder mit Kunststoffüberzügen versehen werden. In Verbindung mit Korrosionsschutzölen dienen sie zur Erhöhung der Rostbeständigkeit. Der Hauptanwendungsfall des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt jedoch in der Behandlung von Werkstücken, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Achsen, Getriebeteile und Kolben von Verbrennungsmotoren und Kompressoren.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, Manganphosphatschichten mit mittleren bis hohen Schichtdicken zu erzeugen, die dennoch eine nur sehr geringe gemittelte Rauhtiefe aufweisen. Sie liegt um ca. 30 bis 50% unter den bisher üblicherweise erhaltenen Werten. Infolge der geringen Rauhtiefe ist bei Werkstücken, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt sind, der Reibungswiderstand erheblich reduziert. Die Verkürzung der sogenannten Gaszeit auf etwa die Hälfte des bisher Üblichen zeigt, daß die Dauer des Beizangriffes der Phosphatierungslösung und damit der Metallabtrag vom Werkstück erheblich herabgesetzt wird. Es wird angenommen, daß der Gehalt der Phosphatierungslösung an Nitroguanidin zu einer gewissen Passivierung der Metalloberfläche führt, die jedoch einen reduzierten Beizangriff zuläßt bzw. eine früher einsetzende Schichtausbildung bewirkt.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel:

Tassenstößel aus Stahl wurden zunächst mit einem stark alkalischen, wässrigen Reiniger im Tauchen entfettet, anschließend mit Wasser gespült, danach in einer Aufschlammung von feinverteiltem Manganphosphat vorgespült und schließlich in einer Phosphatierungslösung von 80 °C für die Dauer von zehn Minuten im Tauchen phosphatiert.

Die Phosphatierungslösung enthielt

11,8 g/l Mangan,
0,5 g/l Nickel,
1 g/l Eisen (II),
36 g/l Phosphat (berechnet als P_2O_5),
4,6 g/l Nitrat und
0,36 g/l Citrat (berechnet als Citronensäure).

Die Gesamtpunktezah der Phosphatierungslösung betrug 80, die Punktezah der Freien Säure 11 (gemessen mit 60 g Konzentrat pro 1 l Wasser). Zur Bestimmung der Gesamtsäurepunktezah und der Freien Säure-Punktezah wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Zum Ansatz der Phosphatierungslösung diente ein Konzentrat, das 6,45 Gew.-% Mangan, 0,28 Gew.-% Nickel, 0,05 Gew.-% Eisen (II), 19,8 Gew.-% P_2O_5 , 2,5 Gew.-% Nitrat und 0,2 Gew.-% Citronensäure enthielt, in einer Menge von 183 g, das auf einen Liter mit vollentsalztem Wasser aufgefüllt wurde.

Es wurden feinkristalline Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht von 7 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von 3 bis 4 µm, und einer gemittelten Rauhtiefe R_z von 1,3 bis 2,4 µm erhalten. Die Gaszeit betrug 2 bis 3 Minuten.

In einem Vergleichsversuch wurde unter identischen Bedingungen mit der obigen Phosphatierungslösung, die jedoch kein Nitroguanidin enthielt, gearbeitet. Es entstanden Phosphatschichten, die zwar ebenfalls feinkristallin waren, jedoch eine gemittelte Rauhtiefe R_z von 5 bis 6 µm aufwiesen. Das Schichtgewicht lag bei 6 g/m². Die Gaszeit betrug 6 bis 10 Minuten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen mit Mangan-, Phosphat-, Eisen (II) – Ionen sowie Nitroguanidin enthaltenden Phosphatierungslösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke zwecks Ausbildung einer Manganphosphatschicht mit einer Mindest-dicke von $2\mu\text{m}$ und einer gemittelten maximalen Rauhtiefe (R_z) von $2,5\mu\text{m}$ gemessen nach dem Trocknen – mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

0,2 bis 4 g/l Eisen (II) – Ionen

10 bis 25 g/l Manganionen

25 bis 50 g/l Phosphationen (ber. als P_2O_5)

3 bis 35 g/l Nitrationen

0,5 bis 5 g/l Nitroguanidin

enthält, 7 bis 24 Punkte Freie Säure, 50 bis 140 Punkte Gesamtsäure sowie einen S-Wert von 0,2 bis 1 aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 0,5 bis 2 g/l Nitroguanidin enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die maximal 2,5 g/l Eisen (II) – Ionen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die im Falle der

Behandlung von Stahl einen Komplexbildner für die Legierungsbestandteile des Stahls, vorzugsweise Zitronensäure, enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich

0,2 bis 4 g/l Nickelionen

oder

0,2 bis 4 g/l Magnesiumionen enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, in die zwecks Abstumpfung der Freien Säure mindestens ein Teil der Manganionen durch Mangankarbonat ergänzt wird.
7. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 auf Werkstücke, die einer gleitenden Reibung, wie Achsen, Getriebeteile, Motorkolben, ausgesetzt sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/09193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C22/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 860 455 A (HANSEN HANS ET AL) 14 January 1975 (1975-01-14)	1-3,7
A	column 1, line 5 - line 35 column 2, line 5 - column 3, line 7 column 4, line 2 - line 8 table 1	5,6
Y	US 2 375 468 A (CLIFFORD, W.J. E.A.) 8 May 1945 (1945-05-08) the whole document	1-3,7
A	EP 0 711 849 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 15 May 1996 (1996-05-15) the whole document	1-7
A	US 3 450 578 A (SIEMUND GUENTER ET AL) 17 June 1969 (1969-06-17) the whole document	1-7
	--- -/-- ---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 2001

Date of mailing of the international search report

16/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ceulemans, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09193

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 042 631 A (METALLGESELLSCHAFT AG ; PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 30 December 1981 (1981-12-30) the whole document</p> <p>-----</p>	1-7

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: International Application No

PCT/EP 00/09193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3860455 A	14-01-1975	NONE	
US 2375468 A	08-05-1945	NONE	
EP 0711849 A	15-05-1996	DE 4440300 A AT 162232 T DE 59501279 D DK 711849 T ES 2112593 T	15-05-1996 15-01-1998 19-02-1998 16-03-1998 01-04-1998
US 3450578 A	17-06-1969	CH 446004 A DK 119240 B FR 1403267 A SE 302071 B BE 650335 A DE 1246356 B	31-10-1967 30-11-1970 29-10-1965 01-07-1968 03-11-1964
EP 0042631 A	30-12-1981	DE 3023479 A DE 3166907 D ES 502507 D ES 8305052 A GB 2078788 A,B IT 1137254 B PT 73117 A,B	14-01-1982 06-12-1984 16-04-1983 16-06-1983 13-01-1982 03-09-1986 01-07-1981

PCT/EP 00/09193

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 042 631 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 30. Dezember 1981 (1981-12-30) das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09193

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3860455 A	14-01-1975	KEINE	
US 2375468 A	08-05-1945	KEINE	
EP 0711849 A	15-05-1996	DE 4440300 A AT 162232 T DE 59501279 D DK 711849 T ES 2112593 T	15-05-1996 15-01-1998 19-02-1998 16-03-1998 01-04-1998
US 3450578 A	17-06-1969	CH 446004 A DK 119240 B FR 1403267 A SE 302071 B BE 650335 A DE 1246356 B	31-10-1967 30-11-1970 29-10-1965 01-07-1968 03-11-1964
EP 0042631 A	30-12-1981	DE 3023479 A DE 3166907 D ES 502507 D ES 8305052 A GB 2078788 A,B IT 1137254 B PT 73117 A,B	14-01-1982 06-12-1984 16-04-1983 16-06-1983 13-01-1982 03-09-1986 01-07-1981